

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-108012

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/097

(21)Application number : 2000-298426

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : NIWA KAZU

## (54) NEGATIVELY CHARGEABLE TONER AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide negatively chargeable toner by which a clear image can be obtained by dispersing pigments in toner particles uniformly in the case of electrophotography and which has excellent spectroscopic characteristics such as translucency necessary for reproduction of a clear color tone of a color image, can lessen foggy spots in the color image, can heighten printing density and furthermore has excellent transferability particularly when the negatively chargeable toner is applied as color toner and to provide a method for manufacturing the negatively chargeable toner.

**SOLUTION:** This method for manufacturing the negatively chargeable toner comprises mixing/kneading 100 parts weight negative charge controlling resin, 10-200 parts weight coloring agent and 0-100 parts weight organic solvent which can dissolve the negative charge controlling resin to obtain the kneaded negative charge controlling resin composition and polymerizing a polymerizable monomer composition, which contains 2-20 parts weight negative charge controlling resin composition thus obtained and 100 parts weight polymerizable monomer, in a water-based dispersion medium.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-108012

(P2002-108012A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>G 0 3 G 9/087  
9/08  
9/097

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

サーチコード(参考)

2 H 0 0 5

3 8 1

3 4 6

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-298426(P2000-298426)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 丹羽 和

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 2H05 AA06 AA21 AB02 AB06 CA01

CA02 DA02 DA10 EA05

(54) 【発明の名称】 負帯電性トナー及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 電子写真に於いて、トナー粒子中に顔料が均一に分散していることにより、鮮明な画像を得ることのできる負帯電性トナー及びその製造方法を提供すること、特にカラートナーに適用した場合、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透光性等の分光特性に優れ、カブリが少なく、印字濃度を高くすることができ、更に転写性にも優れた負帯電性トナー及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 負帯電制御樹脂100重量部と、着色剤10〜200重量部と、それに前記負帯電制御樹脂が溶解し得る有機溶剤0〜100重量部とを混合、混練した負帯電制御樹脂組成物を得、その負帯電制御樹脂組成物2〜20重量部と、重合性単量体100重量部とを含有する重合性単量体組成物を、水系分散媒体中で重合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負帯電制御樹脂 100 重量部と、着色剤 10～200 重量部と、前記負帯電制御樹脂を溶解し得る有機溶剤 0～100 重量部とを混合し、負帯電制御樹脂組成物を得る工程を有することを特徴とする負帯電性トナーの製造方法。

【請求項 2】 さらに、前記負帯電制御樹脂組成物 2～20 重量部と、重合性単量体 100 重量部とを含有する重合性単量体組成物を、水系分散媒体中で重合することを含む請求項 1 記載の負帯電性トナーの製造方法。

【請求項 3】 少なくとも結着樹脂、負帯電制御樹脂及び着色剤を含有し、温度 170℃で溶融して膜厚 20 μm にしたトナーの面積 100 μm×100 μm に観察される径長 0.2 μm 以上の着色剤粒子数が、50 個以下である負帯電性トナー。

【請求項 4】 請求項 3 記載の負帯電性トナーを用いる画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一成分方式、二成分方式にかかわらず、鮮明な色調と、安定した帯電と、優れた転写性を有する電子写真用負帯電性トナー及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法は、光導電性感光体よりなる静電潜像担持体に、帯電、露光により静電潜像を形成し、次いで、着色剤を含有するトナーによってこの静電潜像を現像し、得られたトナー像を転写紙などの支持体に転写、定着して可視画像を得る方法である。静電潜像を現像するトナーとしては、従来、ポリスチレンなどの結着樹脂中に着色剤（カーボンブラック、染料、顔料等）を分散させ、1～10 μm 程度に粉砕した粒子をトナーとして用いる粉砕トナーや、着色剤を重合性単量体に分散、溶解させた後、水系分散媒体中で乳化あるいは懸濁させ、重合する重合トナー等が挙げられる。

【0003】こうしたトナーにおいても最近はカラー化が進み、低速から高速まで幅広くカラー印刷を行うカラー画像形成装置に用いられてきている。カラー画像装置には、複数の画像形成部を備え、各画像形成部でそれぞれ色の異なるトナー像を形成し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどのカラートナー像を同一の記録媒体に順次重ね転写してカラー印刷を行うことが知られている。粉砕トナーや重合トナー等のいずれを使用するにしても、負帯電性カラートナーとして使用されるには以下のようなことが要求される。

## 【0004】

- (1) 多色重ねをするためにトナーは透明性が高いこと。
- (2) 色を再現させるために分光反射特性が優れること。

(3) トナーには負の電荷を選択的に持たせること。

(4) 低温定着が可能であること。

(5) カラートナーの製造が容易であること。

【0005】従来、着色剤の分散性を改良するために種々の検討が行われている。例えば特開昭 61-149969 号公報には、アミン含有単量体の均質重合体等の帯電強化用添加剤と、顔料とを、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素中、ロールミルで混合して調製した帯電強化用添加剤で処理された顔料を、樹脂粒子と溶融混合後、粉砕するトナー組成物が開示されている。特開昭 62-119549 号公報には、結着樹脂を溶剤に溶解し、この溶液中に着色剤、帯電制御剤を加え、撹拌混合後、凍結乾燥法により溶剤を除去し、次いで得られたトナーを粉砕分級するトナー製造方法が開示されている。特開平 03-155568 号公報には、結着樹脂と、染料及び顔料の少なくとも 1 つと、有機溶剤とを混合混練し、染料あるいは顔料のマスターバッチを製造し、このマスターバッチをさらに結着樹脂、及び必要に応じてその他の添加剤とを混合、混練、粉砕分級するトナーの製造方法が開示されている。

【0006】しかしながらこれらの方法によっても、前記カラートナーの種々の条件を同時に満足することは相当に困難である。特に、透明性に優れ、かつ分光反射特性の良好な負帯電性カラートナーを製造することは困難であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子写真に於いて、鮮明な画像を得ることのできる負帯電性トナー及びその製造方法を提供すること、特にカラートナーに適用した場合、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に優れ、カブリが少なく、印字濃度を高くすることができ、更に転写性にも優れた負帯電性トナー及びその製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、負帯電制御樹脂と、着色剤と、必要によって有機溶剤とを混合、混練した負帯電制御樹脂組成物を用いることで、前記目的を達成できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0009】かくして、本発明によれば、(1) 負帯電制御樹脂 100 重量部と、着色剤 10～200 重量部と、前記負帯電制御樹脂を溶解し得る有機溶剤 0～100 重量部とを混合し、負帯電制御樹脂組成物を得る工程を有することを特徴とする負帯電性トナーの製造方法、

(2) 前記負帯電制御樹脂組成物 2～20 重量部と、重合性単量体 100 重量部とを含有する重合性単量体組成物を、水系分散媒体中で重合することとを特徴とする

(1) 記載の負帯電性トナーの製造方法、(3) 少なくとも結着樹脂、負帯電制御樹脂及び着色剤を含有し、温度 170℃で溶融して膜厚 20 μm にしたトナーの面積

100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  に観察される長径 0.2  $\mu\text{m}$  以上の着色剤粒子数が、50 個以下である負帯電性トナー、(4) (3) 記載の負帯電性トナーを用いる画像形成方法、が提供される。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明で使用する負帯電制御樹脂組成物は、負帯電制御樹脂 100 重量部と、着色剤 10 ~ 200 重量部と、前記負帯電制御樹脂が溶解し得る有機溶剤 0 ~ 100 重量部とを混合、混練することにより得られる。

【0011】負帯電制御樹脂は、特開昭 63-88564 号公報、特開平 1-217466 号公報、特開平 4-362656 号公報等に開示されているものを使用することができる。そのような樹脂としては、重合体の側鎖に、①カルボキシル基またはその塩、②フェノール類基またはその塩、③チオフェノール基またはその塩、④スルホン酸基またはその塩から選ばれる置換基を有する樹脂等が挙げられる。重合体の側鎖に含有される置換基から形成される塩としては、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、クロム、鉄、マンガン、コバルト等の金属との塩およびアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン等の有機塩基との塩が挙げられる。これらの中でも、重合体の側鎖にスルホン酸基またはその塩を有するものが好ましく、ビニル系単量体単位を有する重合体鎖の側鎖にスルホン酸基及びその塩を有するものがより好ましい。具体的には、スルホン酸基またはその塩を含有する重合性単量体とこれと共重合可能な他の重合性単量体を共重合する。共重合可能な他の重合性単量体としては、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、芳香族ビニル系単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体等が挙げられる。

【0012】スルホン酸基またはその塩を含有する重合性単量体としては、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、等が挙げられる。芳香族ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等を挙げられる。エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノエチルアクリロニトリル等が挙げられる。

【0013】スルホン酸基またはその塩を含有する重合性単量体単位の量は、負帯電制御樹脂中に、通常 0.5

~ 15 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量%である。この量が少ないと、着色剤の分散を十分に行うことができずに色彩が暗く、透過性が低下するように、逆に多いと、高温高湿下での帯電量の低下が大きくなり、カブリが発生することがある。

【0014】負帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常 2000 ~ 30000、好ましくは 4000 ~ 25000、さらに好ましくは 6000 ~ 20000 である。これよりも小さいと混練時の粘度が低くなり、着色剤の分散を十分に行うことができずに色彩が暗く、透過性が低下するようになり、逆に高いと粘度が高くなり過ぎて、分散を十分に行うことができずに同様の不具合が起こる。

【0015】負帯電制御樹脂のガラス転移温度は、通常 40 ~ 80℃、好ましくは 45 ~ 75℃、さらに好ましくは 45 ~ 70℃である。これよりも低いとトナーの保存性が悪くなり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0016】着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料または染料を用いることができ、これらの着色剤は、単独で使用しても、2 種類以上を併用してもよい。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が 20 ~ 40 nm であるものを用いる。20 nm より小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになる。一方、40 nm より大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、臭気の問題が起こる。

【0017】フルカラー用トナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、C. 1. ビグメントイエロー 6、12、13、1417、83、95、180 等の顔料と C. 1. ソルベントイエロー 2、6、14、15、16、19、21、25、61、77 等の染料が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、C. 1. ビグメントレッド 3、15、57、81、84、89、112、122、123、139、144、149、166、177、178、184、190 等の顔料と C. 1. ソルベントレッド 3、16、19、24、49、52、83、125、179 等の染料が挙げられる。シアン着色剤としては、C. 1. ビグメントブルー 2、3、9、14、15、15-3、16、25、60、66 等の顔料と C. 1. ソルベントブルー 4、25、40、49、55、70、83、86 等の染料が挙げられる。これら着色剤は、後述するモノビニル系単量体 100 重量部に対して、0.1 ~ 50 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部の割合で用いられる。

【0018】本発明に使用する負帯電制御樹脂組成物の製造には、必要に応じて有機溶剤を用いる。有機溶剤を用いる場合は、負帯電制御樹脂を溶解又は膨潤させて混練することができるが、有機溶剤を用いない場合は、樹

脂が柔らかくなる程度の温度まで、加温して混練する必要がある。また、有機溶剤を用いる場合、有機溶剤の沸点との関係もあるが、加温すると有機溶剤が蒸発することがあるので、室温で、あるいは冷却して行なう方が好ましい。尚、トナー中に有機溶剤が残っていると臭気の問題が発生することがあるので、有機溶剤は、負帯電制御樹脂組成物の製造時又はトナーの製造時に何れかで除去されることが好ましい。有機溶剤の量は、帯電制御樹脂 100 重量部に対して 0~100 重量部、好ましくは 5~80 重量部、さらに好ましくは 10~60 重量部、この範囲にあると分散性と加工性のバランスが優れている。また、この時、有機溶剤は、一度に全量を添加しても、あるいは混練状態を確認しながら、何回かに分割して添加しても良い。

【0019】有機溶剤を用いる場合は、その溶解度係数(以下、SP 値という。)が、 $8.0 \sim 15$  [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ]<sup>1/2</sup> であり、沸点が  $50 \sim 150^\circ\text{C}$  の範囲のものが好ましい。SP 値が  $8.0$  [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ]<sup>1/2</sup> より小さいと極性が小さく、負帯電制御樹脂を溶解させることができないことがあり、また逆に SP 値が  $15$  [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ]<sup>1/2</sup> より大きいと同様に極性が高くなると負帯電制御樹脂を溶解させることができないことがある。一方、沸点が  $50^\circ\text{C}$  より低いと混練により発生する熱で蒸発することがあり、逆に  $150^\circ\text{C}$  より高いと混練後、有機溶剤を除去するのに困難になることがある。具体的には (SP 値/沸点)、メタノール ( $14.5/65^\circ\text{C}$ )、エタノール ( $10.0/78.3^\circ\text{C}$ )、プロパノール ( $11.9/97.2^\circ\text{C}$ )、ジエチルケトン ( $8.8/102^\circ\text{C}$ )、ジ-n-プロピルケトン ( $8.0/144^\circ\text{C}$ )、ジ-i-プロピルケトン ( $8.0/124^\circ\text{C}$ )、メチル-n-プロピルケトン ( $8.3/102^\circ\text{C}$ )、メチル-i-プロピルケトン ( $8.5/95^\circ\text{C}$ )、メチル-n-ブチルケトン ( $8.5/127^\circ\text{C}$ )、メチル-i-ブチルケトン ( $8.4/117^\circ\text{C}$ )、トルエン ( $8.9/110^\circ\text{C}$ )、テトラヒドロフラン ( $9.1/65^\circ\text{C}$ )、メチルエチルケトン ( $9.3/80^\circ\text{C}$ )、アセトン ( $9.9/56^\circ\text{C}$ )、シクロヘキサノン ( $9.9/156^\circ\text{C}$ ) などが挙げられ、これらは単独で用いても、2 種以上を混合しても用いても良い。この中でも帯電制御樹脂への溶解性、混練後の除去を考慮して、ジエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、トルエン/メタノール混合溶媒、トルエン/エタノール混合溶媒、トルエン/プロパノール混合溶媒が好ましい。

【0020】混練は、ロール、プラスチックダー (ラベンダー社製)、ラボプラストミル (東洋精機社製)、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、パンバー、ブスコーダー等を用いて行うことができる。有機溶剤を用いる場合は、臭気、毒性の問題が有るので、有機溶剤が漏れない密閉式の混練機が好ましい。また、混練機に

はトルクメーターが設置されていることが、トルクのレベルで分散性を管理することができるので好ましい。

【0021】本発明に使用する負帯電制御樹脂組成物は、該組成物に有機溶剤を添加して、5%の樹脂溶液とした後、塗布、乾燥して得られる膜厚  $30\mu\text{m}$  のフィルムの単位面積  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  に観察される長さ  $0.2\mu\text{m}$  以上の着色剤粒子数が、通常 20 個以下、好ましくは 10 個以下、さらに好ましくは 5 個以下である。この数が多くとカラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に悪くなり、カブリが多くなり、印字濃度が低くなることがある。分光特性は、市販のプリンターで色別にベタの印字を行い、その色調を分光色差計で測定する。

【0022】本発明の負帯電性トナーは、結着樹脂、負帯電制御樹脂、着色剤、及び必要に応じて離型剤、帯電制御剤等のその他の添加剤を含有してなる。

【0023】また、本発明の負帯電性トナーは、粒子の内部 (コア層) と外部 (シェル層) に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる構造、所謂コアシェル構造 (カプセル構造ともいう) の粒子とすることができる。コアシェル構造粒子では、内部 (コア層) の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低減化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

【0024】結着樹脂の具体例としては、従来負カラートナーに広く用いられている樹脂類、例えば、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -クロルスチレン、ポリビニルエーテル等のスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン- $\alpha$ -クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用できる。

【0025】結着樹脂を得るための重合性単量体として、モノビニル系単量体、架橋性単量体及びマクロモノマー等を挙げるることができる。この重合性単量体が重合され、重合体粒子中の結着樹脂成分となる。モノビニル

系単量体としては、具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等が挙げられる。モノビニル系単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体単独、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0026】モノビニル系単量体と共に、架橋性単量体及び重合体を用いるとホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、可能な限り炭素-炭素不飽和二重結合を2以上有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個有する化合物、ペンタエリスリトールトリアルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上有する化合物等挙げることができる。架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル及びポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体を縮合反応することにより得られるエステルを挙げることができる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、モノビニル系単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1~2重量部である。

【0027】また、モノビニル系単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温安定性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性

が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、着性および保存性が低下するようになる。マクロモノマー分子鎖の末端に有るビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることであり、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好ましい。

【0028】マクロモノマーは、前記モノビニル系単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好ましい。本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどを挙げることができるが、その中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体为好ましい。マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好適には0.03~5重量部、さらに好適には0.05~1重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性が向上しない。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

【0029】離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、などの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端酸化低分子量ポリエチレンなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、木ろう、ホババなどの植物系天然ワックス；パラフィン、ペトロラクトムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロブッシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミスレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの多官能エステル化合物などが挙げられる。離型剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.1~40重量部、好ましくは1~20重量部の割合で使用される。

【0030】本発明においては、必ずしも必要ではないが、負帯電制御樹脂組成物に含有される負帯電制御樹脂以外の負帯電制御剤を、重合性単量体組成物に補助的に添加しても良い。使用する帯電制御剤は負帯電性で無色が好ましいが、淡く着色した帯電制御剤でも構わない。具体的には、サリチル酸系金属錯体である、オリエント化学社製のE-81、E-82、E-84；フェノール系縮合である、オリエント化学社製のE-89、F-21；負帯電性の4級アンモニウム塩である、ヘクト社製のコピーチャージNXX、コピーチャージNEG；ホウ素錯体である、日本カーリット社製のLR-147；等

が挙げられる。負帯電制御剤は、モノビニル系単量体 100 重量部に対して通常 0.01～5 重量部、好ましくは 0.1～3 重量部の割合で用いられる。

【0031】本発明の負帯電性トナーの製造方法には、結着樹脂、負帯電制御樹脂組成物、及び必要に応じてその他の添加剤等を溶融混練し、冷却後所望の粒径分布となるように粉砕・分級する粉砕法；適当な水系媒体中で、結着樹脂の原料となる重合性単量体、負帯電制御樹脂組成物、及び必要に応じてその他の添加剤を含む重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を重合する重合法等が挙げられるが、ドット再現性の良好な面質を与えるトナーを得る観点から重合法による方法が好ましい。負帯電制御樹脂組成物の量は、結着樹脂 100 重量部に対して、通常、2～20 重量部、好ましくは 3～15 重量部である。これが少ないと、帯電制御が不充分で、カブリが生じることがあり、逆に多いと、高温高湿下で吸湿して、カブリが生じることがある。

【0032】また、本発明においては、前記負帯電制御樹脂組成物 2～20 重量部と、重合性単量体 100 重量部とを含有する重合性単量体組成物を、水系分散媒体中で重合して、負帯電性トナーを製造することが好ましい。

【0033】重合方法は特に限定されず、乳化重合、懸濁重合、析出重合、ソープフリー重合のいずれでも良いが、着色剤を均一に含有させ、帯電性、転写性を向上させることができる点から、懸濁重合法が好ましく、具体的には、重合性単量体、負帯電制御樹脂組成物、分子量調整剤、離型剤、及び必要に応じて帯電制御剤等の添加剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で重合する。

【0034】懸濁重合法によるカプセルトナーの製造法を以下に説明する。分散安定化剤を含有する水系分散媒体中で、重合性単量体（コア用重合性単量体）、負帯電制御樹脂組成物、その他の添加剤を含有する重合性単量体組成物（コア用単量体組成物）を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア粒子を製造し、更に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでカプセルトナーを得ることができる。シェルを形成する具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル成分用単量体は反応系中に一括して添加するか、またはブランチポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0035】コア用単量体としては、上述した重合性単量体と同じものを例示することができる。なかでも、ガラス転移温度が、通常 60℃以下、好ましくは 40～6

0℃の重合体を形成しうるものがコア用単量体として好適である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、逆に低すぎると、保存性が低下する。通常、コア用単量体は 1 種または 2 種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0036】シェル用単量体としては、コア粒子を構成する重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものであるのが望ましい。シェル用単量体を構成する単量体として、ステレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が 80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは 2 種以上組み合わせ使用することができる。シェル用単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存安定性を向上させるために、通常 50～130℃、好ましくは 60～120℃、より好ましくは 80～110℃である。これより低いと保存安定性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。コア粒子用単量体からなる重合体とシェル用単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常 10℃以上、好ましくは 20℃以上、より好ましくは 30℃以上である。この差より小さいと保存性が低下する。

【0037】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルフェロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシジバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシソフテート、1, 1', 3, 3'-エトラメチルブチルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシソフテート等の過酸化化合物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0038】これらの中でも、コア用重合性単量体組成物には油性の重合開始剤を選択することが好ましく、シェル用重合性単量体組成物には水性の重合開始剤を選択することが好ましい。重合開始剤は、モノビニル系単量体 100 重量部に対して、0.1～20 重量部、好ましくは 0.3～15 重量部、更に好ましくは 0.5～10 重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、場合によっては、造粒工程終了後の懸濁液に添加することもでき

る。シェル用重合開始剤の量は、水系媒体基準で、通常、0.001〜1重量%である。これが少ないと重合が進まず、生産性が低下し、逆に多いと分子量が低下し、保存性が悪くなる。

【0039】重合を安定に行うために、反応液に分散安定剤を添加することができる。分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸バリウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらは、単独で用いても、2種類以上を併用しても良い。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また分散剤4洗浄後の残存性が少なく、画像を鮮明に再現できるので好ましい。

【0040】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0041】難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5μm以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0042】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1〜20重量部の割合で使用する。この割合が0.1重量部より少ないと、充分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を超えると、重合後のトナー粒径が細くなり過ぎ、実用的でない。

【0043】また、分子量調整剤としては、例えば、t-ブドデシルメルカプタン、n-ブドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始剤、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01〜10重量部、好ましくは0.1〜5重量部の割合で用いられる。

【0044】本発明の負帯電性トナーは、その重合体粒子の体積平均粒径が、通常、1〜20μm、好ましく

は2〜15μmで、粒径分布（体積平均粒径/個数平均粒径）が、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.3以下のシャープな球形の微粒子である。

【0045】本発明の負帯電性トナーは、そのテトラヒドロフラン不溶解分（以下、ゲル量ということがある。）が、通常、80重量%以下、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは40重量%以下である。トルエン不溶解分が多くなると定着性が低下する傾向にある。

【0046】本発明の負帯電性トナーは、その長径r1と短径rsとの比（r1/rs）が、通常、1〜1.2、好ましくは1〜1.1のものである。この比が大きくなると、感光体上のトナー画像を紙等の転写材に転写する転写性が低下し、また、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを納めたときにトナー同志の摩擦が大きくなるので外添剤が剥離したりして、耐久性が低下する傾向になる。

【0047】本発明の負帯電性トナーは、温度170℃で溶融して膜厚20μmにしたトナーの面積100μm×100μm中に観察される長径0.2μm以上の着色剤粒子数が、50個以下、好ましくは30個以下、さらに好ましくは20個以下である。この数が多いとカラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に悪くなり、カブリが多くなり、印字濃度が低くなることがある。分光特性は、市販のプリンターで色別にベタの印字を行い、その色調を分光色差計で測定する。

【0048】本発明の負帯電性トナーは、前記の重合体粒子の表面に外添剤が付着されていてもよい。外添剤としては、無機粒子、有機樹脂粒子、好ましくは無機粒子と有機樹脂粒子の併用、無機粒子の中でも更に好ましくはシリカ粒子、酸化チタン粒子が挙げられ、更に好ましくは前記無機粒子は疎水化処理されたものが挙げられる。外添剤を前記重合体粒子に付着させるには、通常、外添剤と前記重合体粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。

【0049】本発明の負帯電性トナーは、電子写真用プリンター等を用いて、紙やOHPフィルム等の転写材に画像を形成することができる。

【0050】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0051】実施例及び比較例における物性の測定方法は、以下のとおりである。

(1) トナーの粒径

重合体粒子の体積平均粒径（dv）及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径（dp）との比（dv/dp）はマルチサイザー（バックマン・コールター社製）



により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100 $\mu$ m、媒体：イソトンII、測定粒子個数：10000個の条件で行った。

#### 【0052】(2) ゲル重

トナーを1g精秤し、円筒ろ紙(アドバンテック社製、8Rサイズ28×100mm)に入れ、それをソックスレー抽出器にかけ、テトラヒドロフラン溶媒を下部のプラスチックにいれ、6時間抽出する。抽出後、抽出溶媒を回収し、抽出溶媒中に抽出された可溶性樹脂分をエバポレータにて分離後、精秤し、以下の計算から算出した。

$$\text{ゲル量}(\%) = (T \times P - S) / (T \times P) \times 100$$

T：トナーサンプル量(g)

P：トナー中の顔料以外の比率

S：抽出固形分量(g)

#### (3) トナー形状

トナーの形状は走査型電子顕微鏡で写真を撮り、その写真をネクス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径を短径で割った値( $r_l/r_s$ )を測定した。この時のトナーの測定個数は100個で行った。

#### 【0053】(4) 体積固有抵抗値

トナーの体積固有抵抗値は、トナー約3gを直径5cmの錠剤成型器に入れ、約100kgの荷重を1分間かけて試験片を作製し、それを誘電体測定器(商品名：TRS-10型、安藤電気社製)を用い、温度30℃、周波数1kHzの条件下で測定した。

#### (5) 帯電量

L/L(温度10℃、湿度20%RH)、H/H(温度35℃、湿度80%RH)環境下における帯電量を測定し、その環境変動の状況を評価した。トナーの帯電量は、前記環境下で、市販プリンター(12枚機)にトナーを入れ、1昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを5枚印字し、その後、現像ローラのトナーを吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。

#### 【0054】(6) 着色剤分散性1

負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、負帯電制御樹脂を溶解する有機溶媒を添加して、負帯電制御樹脂組成物の5%溶液にした。ガラス板上に間隙が30 $\mu$ mのドクターブレードで混合溶液を塗布、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察し、100 $\mu$ m平方に存在する、長径が0.2 $\mu$ m以上の着色剤粒子の個数を数えた。

#### (7) 着色剤分散性2

スライドガラスに適量のトナーをのせ、その上からカバーガラスを掛け、それをホットプレートにて170℃まで加熱してトナーを熔融させ、次に、カバーガラスで力を加え、トナーを押し潰した。膜厚計(アンリツ社製、商品名：K-402B)で測定したトナーの厚みが20 $\mu$ mの部分で、光学顕微鏡にて観察し、100 $\mu$ m平方

に存在する、長径が0.2 $\mu$ m以上の着色剤粒子の個数を数えた。

#### 【0055】(8) 画質の評価

市販のプリンターで色別ベタの印字を行い、色調は分光色差計(日本電色社製、商品名：SE2000)で測定した。印字濃度はカラー反射計濃度計(X-ライト社製、商品名：404A)でベタの印字を測定した。非画像部のカブリはミノルタカメラ社製、商品名：CM-1000)で測定した。

#### 【0056】(実施例1)

##### 1) 負帯電制御樹脂組成物の製造

スチレン82%、アクリル酸ブチル11%及びメーアクリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7%を重合してなる負帯電制御樹脂(重量平均分子量1万、ガラス転移温度65℃)100部に、トルエン24部、メタノール6部を分散させ、冷却しながらロールにて混練した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、マゼンタ顔料(C.I.ピグメントレッド184;クライアント社製)100重量部を徐々に添加して、1時間混練を行い、負帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隙は、初期1mmであり、その後徐々に間隙を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤(トルエン/メタノール=4/1混合溶剤)は、負帯電制御樹脂の混練状態に合わせ何回か追加した。負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解させ、トルエンの負帯電制御樹脂組成物の5%溶液にした。ガラス板上に間隙が30 $\mu$ mのドクターブレードで混合溶液を塗布、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、100 $\mu$ m平方に存在する、長径が0.2 $\mu$ m以上の着色剤粒子は存在しなかった。

##### 【0057】2) コロイド溶液の作製

イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)分散液を調製した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径D50(個数粒径分布の50%累積値)とD90(個数粒径分布の90%累積値)は、粒径分布測定装置(SALD2000A型、島津製作所株式会社製)により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率=1.55-0.20i、超音波照射時間=5分間、液滴測定時の分散媒として10%食塩水を使用する条件で行った。

##### 【0058】3) コア用単量体組成物

スチレン80.5部及びアクリル酸ブチル19.5部からなるコア用重合性単量体組成物と、負帯電制御樹脂組成物12部、TDM3部及びベンタエリスリトール=テトラステアレート10部とを攪拌、混合して、均一分散し、コア用単量体組成物を得た。

## 4) シェル用単量体組成物

一方、メタクリル酸メチル（計算  $T_g = 105^\circ\text{C}$ ）2部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用単量体の水分散液を得た。シェル用単量体の液滴の粒径は、（SALD 2000A型、島津製作所株式会社製）で測定したところ、D90が1.6  $\mu\text{m}$ であった。

## 【0059】5) カプセルトナーの重合

前記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、前記コア用単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤： $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製「パーブチルO」）6部を添加後、エバマイルダーを用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を追粒した。この追粒したコア用単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、 $90^\circ\text{C}$ で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、コアの粒径を測定した。この結果、7.4  $\mu\text{m}$ であった。前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水65部に溶解した、2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド（和光純薬社製、商品名「VA-086」）0.2部を反応器に入れた。8時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5のトナー粒子の水分散液を得た。

【0060】前記により得たトナー粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを5以下にして酸洗浄（ $25^\circ\text{C}$ 、10分間）を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗を行った。その後、再度、脱水と水洗を数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて $45^\circ\text{C}$ で2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

【0061】乾燥したトナー粒子を取り出し、測定した体積平均粒径（ $d_v$ ）は7.4  $\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径（ $d_v$ ）/個数平均粒径（ $d_p$ ）は1.23であった。 $r1/r_s$ は1.1、ゲル量は0%であった。また、単位面積中に存在する顔料粒子の数は、0個であった。

【0062】前記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理されたコロイダルシリカ（商品名：RX-200、日本アエロジル社製）0.6部を添加し、ヘンセルミキサーを用いて混合して負帯電性トナーを調製した。このようにして得られたトナーの体積固有抵抗を測定したところ、 $12.0 (\log \Omega \cdot \text{cm})$ であった。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0063】（実施例2）使用したビグメントレッド184の代りにシアナ顔料（C. I. ビグメントブルー1

5-3；クラリアント社製）に変えた他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0064】（実施例3）使用したビグメントレッド184の代りにイエロー顔料（C. I. ビグメントイエロー180；クラリアント社製）に変えた他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0065】（実施例4）負帯電制御樹脂と顔料の混練に有機溶剤を使用せずに、加熱熔融によって製造した負帯電制御樹脂組成物を使用した他は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0066】（比較例1）実施例1において、負帯電制御樹脂の代わりにスチレン84%、アクリル酸ブチル16%からなる結着樹脂（重量平均分子量1.3万、ガラス転移温度 $64^\circ\text{C}$ ）100部に変えた他は、実施例1と同様にしてマゼンタトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0067】（比較例2）コア用単量体組成物を作製するまでを以下の様に変更する他は、実施例1と同様にしてマゼンタトナーを得た。負帯電制御樹脂20部、有機溶剤としてスチレン80部及びマゼンタ顔料（C. I. ビグメントレッド184；クラリアント社製）20部を添加し混合した後、該混合液を、マゼンタ顔料オーバーフロー型の横置円筒式メディア型分散機を用いて、攪拌機の先端速度を約9m/s、滞留時間を0.1時間、メディアとして直径1.5mm、密度7.4g/cm<sup>3</sup>のスチール製ビーズを、充填量75容積%で充填し、メディア型分散機を通過する混合液の供給量を、分散機内のみかけ線速で、0.16m/分、分散機内温度約 $35^\circ\text{C}$ の条件で、分散して粘度の高い負帯電制御樹脂組成物を得た。

【0068】負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解させ、トルエンとスチレンの負帯電制御樹脂組成物の5%混合溶液にした。ガラス板上に間隙が30  $\mu\text{m}$ のドクターブレードで混合溶液を塗布、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、100  $\mu\text{m}$ 平方に存在する、長径が0.2  $\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子の数は126個であった。上記の単量体組成物を36部（負帯電制御樹脂6部+顔料6部+スチレン24部）とスチレン56.5部とアクリル酸ブチル19.5部、TDM3部、ペンタエリスリトール=テトラステアレート100部を実施例1と同様に攪拌、混合してコア用単量体組成物を得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0069】

【表1】

【表1】

17

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
顔料の種類	マゼンタ	シアアン	イエロー	マゼンタ	マゼンタ	マゼンタ
帯電制御樹脂 (部)	100	100	100	100	—	—
樹脂 (部)	—	—	—	—	100	混練
重量平均分子量	12000	12000	12000	10000	13000	混練
ガラス転移温度 (°C)	67	67	67	67	65	なし
有機溶剤 (部)	30	30	30	0	30	なし
ロール	水冷	水冷	水冷	100°C	水冷	水冷
着色剤分散性1 (個)	0	0	0	2	26	89
トナー評価						
d <sub>v</sub> (μm)	7.2	7.1	7.3	7.2	7.1	7.8
d <sub>v</sub> /d <sub>p</sub>	1.24	1.25	1.28	1.24	1.26	1.38
形状 (r <sub>1</sub> /r <sub>2</sub> )	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3
体積固有抵抗 (10 <sup>9</sup> Ω・cm)	12.2	12.0	12.2	11.8	11.4	11.2
L/L帯電 (μC/g)	-26	-24	-28	-18	-14	-12
H/H帯電 (μC/g)	-21	-21	-25	-15	-10	-9
着色剤分散性2 (個)	2	4	3	26	156	500<
面質の評価						
色調 L *	+62.3	+62.8	+91.4	+60.6	+56.4	+54.2
a *	+68.5	-35.1	-19.2	+64.3	+60.2	+57.8
b *	-34.2	-46.2	+78.9	-31.2	-28.8	-26.4
○	○	○	○	×	×	×
印字濃度	1.49	1.45	1.46	1.38	1.2	1.12
カブリ	0.3	0.4	0.4	0.8	2.6	4.4

【0070】表1より、以下のことがわかる。負帯電制御樹脂を使用しないで通常の結着樹脂を用いて顔料を混練した比較例1のトナーは、透明性等の分光特性が悪く、カブリが多く、印字濃度も低い。顔料を負帯電制御樹脂と混練しなかった比較例2のトナーは、透明性等の分光特性が悪く、カブリが多く、印字濃度も低い。

【0071】これに対して、本発明の製造方法によって得られた負帯電性カラートナーは、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に優れ、カブリが少なく、印字濃度を高くできることが分かる。

【0072】

【発明の効果】本発明によって、電子写真に於いて、トナー粒子中に顔料が均一に分散していることにより、鮮明な画像を得ることのできる負帯電性トナー及びその製造方法を提供でき、特にカラートナーに適用した場合、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透光性等の分光特性に優れ、カブリが少なく、印字濃度を高くすることができ、更に転写性にも優れた負帯電性トナー及びその製造方法を提供することができる。

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the negative triboelectric charging toner characterized by having the process which mixes the negative electrification control resin 100 weight section, a coloring agent 10 - the 200 weight sections, and the organic solvent 0 which may dissolve said negative electrification control resin - the 100 weight sections, and obtains a negative electrification control resin constituent.

[Claim 2] furthermore, the polymerization nature monomer constituent containing said negative electrification control resin constituent 2 - 20 weight sections, and the polymerization nature monomer 100 weight section -- a drainage system dispersion medium -- the manufacture approach of a negative triboelectric charging toner including carrying out a polymerization in a body according to claim 1.

[Claim 3] The negative triboelectric charging toner whose coloring agent particle number with a major axis of 0.2 micrometers or more observed in area [ of 100 micrometers ] x100 micrometers of the toner which contained binding resin, negative electrification control resin, and a coloring agent at least, fused at the temperature of 170 degrees C, and was made into 20 micrometers of thickness is 50 or less pieces.

[Claim 4] The image formation approach using a negative triboelectric charging toner according to claim 3.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a color tone clear irrespective of 1 component method and 2 component methods, stable electrification, the negative triboelectric charging toner for electrophotography that has the outstanding imprint nature, and its manufacture approach.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] The former and a xerography form an electrostatic latent image in the electrostatic latent-image support which consists of a photoconductivity photo conductor by electrification and exposure, develop this electrostatic latent image with the toner which subsequently contains a coloring agent, and are an approach of imprinting the obtained toner image to base materials, such as a transfer paper, and it being established, and obtaining a visible image. the grinding toner using the particle which was made to distribute coloring agents (carbon black, a color, pigment, etc.) in binding resin, such as polystyrene, conventionally as a toner which develops an electrostatic latent image, and was ground to about 1-10 micrometers as a toner, and the drainage system dispersion medium after distributing and dissolving a coloring agent in a polymerization nature monomer -- it is made to emulsify or suspend in a body, and the polymerization toner which carries out a polymerization is mentioned.

[0003] Colorization progresses also in such a toner recently and it has been used for the color picture formation equipment which color-prints broadly from a low speed to a high speed. Equipping color picture equipment with two or more image formation sections, forming the toner image with which colors differ in each image formation section, respectively, and color-printing by putting color toner images, such as yellow, a Magenta, cyanogen, and black, on the same record medium one by one, and imprinting them is known. Even if it uses any, such as a grinding toner and a polymerization toner, the following [ use / as a negative triboelectric charging color toner ] is required.

**[0004]**

(1) It is that transparency is [ a toner ] high in order to carry out a multicolor pile.

(2) In order to make a color reproduce, a part light reflex property be excellent.

(3) Give negative charge alternatively to a toner.

(4) Low-temperature fixing be possible.

(5) Manufacture of a color toner be easy.

[0005] Various examination is performed in order to improve the dispersibility of a coloring agent conventionally. For example, the toner constituent which grinds the pigment processed with the additive for electrification strengthening which mixed and prepared additives for electrification strengthening, such as a homogeneity polymer of an amine content monomer, and a pigment by the roll mill among halogenated hydrocarbon, such as chloroform, after melting mixing with a resin

particle is indicated by JP,61-149969,A. In JP,62-119549,A, binding resin is dissolved in a solvent, a coloring agent and an electrification control agent are added into this solution, a solvent is removed with a freeze drying method after stirring mixing, and the toner manufacture approach which carries out grinding classification of the toner subsequently obtained is indicated. Mixed kneading of binding resin, at least one of a color and the pigments, and the organic solvent is carried out, the masterbatch of a color or a pigment is manufactured, binding resin and the need are further accepted in this masterbatch, other additives are mixed, it kneads and the manufacture approach of the toner which carries out grinding classification is indicated by JP,03-155568,A.

[0006] However, it is fairly difficult to be satisfied with coincidence of the various conditions of said color toner also by these approaches. Especially the thing for which it excels in transparency and a negative triboelectric charging color toner with a good part light reflex property is manufactured was difficult.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It excels in the spectral characteristics, such as transparency required for reappearance of the clear color tone of a color picture, and there is little fogging, and it can make printing concentration high, and the purpose of this invention is to offer the negative triboelectric charging toner which was further excellent also in imprint nature, and its manufacture approach, when it applies to offering the negative triboelectric charging toner which can obtain a clear image, and its manufacture approach in electrophotography, especially a color toner.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons were using negative electrification control resin, a coloring agent, and the negative electrification control resin constituent that mixed the organic solvent and was kneaded as occasion demands, find out that said purpose can be attained and came to complete this invention.

[0009] According to this invention, in this way The (1) negative electrification control resin 100 weight section, A coloring agent 10 - the 200 weight sections, and the organic solvent 0 which may dissolve said negative electrification control resin - the 100 weight sections are mixed, the manufacture approach of the negative triboelectric charging toner characterized by having the process which obtains a negative electrification control resin constituent, and (2) - with said negative electrification control resin constituent 2 - 20 weight sections the polymerization nature monomer constituent containing the polymerization nature monomer 100 weight section - a drainage system dispersion medium - the manufacture approach of the negative triboelectric charging toner given in (1) characterized by carrying out a polymerization in a body - (3) a coloring agent particle number with a major axis of 0.2 micrometers or more observed in area [ of 100 micrometers ] x100 micrometers of the toner which contained binding resin, negative electrification control resin, and a coloring agent at least, fused at the temperature of 170 degrees C, and was made into 20 micrometers of thickness Image formation approach \*\* using the negative triboelectric charging toner and the negative triboelectric charging toner given in (4) and (3) which are 50 or less pieces is offered.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in full detail. The negative electrification control resin constituent used by this invention is obtained by mixing and kneading the negative electrification control resin 100 weight section, a coloring agent 10 - the 200 weight sections, and the organic solvent 0 which said negative electrification control resin may dissolve - the 100 weight sections.

[0011] What is indicated by JP,63-88564,A, JP,1-217466,A, JP,4-362656,A, etc. can be used for

negative electrification control resin. As such resin, the resin which has the substituent chosen from \*\* carboxyl group or its salt, \*\* phenols radical or its salt, \*\* thiophenol radical or its salt, \*\* sulfonic group, or its salt is mentioned to the side chain of a polymer. As a salt formed from the substituent contained in the side chain of a polymer, a salt with organic bases, such as a salt with metals, such as zinc, magnesium, aluminum, sodium, calcium, chromium, iron, manganese, and cobalt, and ammonium ion, pyridinium ion, and imidazolium ion, is mentioned. Also in these, what has a sulfonic group and its salt in the side chain of a polymer is desirable, and what has a sulfonic group and its salt in the side chain of the polymer chain which has a vinyl system monomeric unit is more desirable. Specifically, the polymerization nature monomer and this containing a sulfonic group or its salt, and other copolymerizable polymerization nature monomers are copolymerized. As other copolymerizable polymerization nature monomers, an ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer, an aromatic series vinyl system monomer, an ethylene nature unsaturated nitrile monomer, etc. are mentioned.

[0012] the polymerization nature monomer containing a sulfonic group or its salt -- \*\* -- if it carries out, a styrene sulfonic acid, styrene sulfonic-acid sodium, a styrene sulfonic-acid potassium, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, sodium vinylsulfonate, metallyl sulfonic-acid ammonium, etc. are mentioned. As an ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), etc. are mentioned, for example. As an aromatic series vinyl system monomer, styrene, chloro styrene, vinyltoluene, chloro styrene, hydroxy methyl styrene, etc. can be mentioned. As an ethylene nature unsaturated nitrile monomer, acrylonitrile (meta), fumaronitrile, alpha-chloro acrylonitrile, alpha-cyano ethyl acrylonitrile, etc. are mentioned, for example.

[0013] The amount of the polymerization nature monomeric unit containing a sulfonic group or its salt is usually 1 - 10 % of the weight preferably 0.5 to 15% of the weight in negative electrification control resin. When many [ color is dark and permeability comes to fall, without the ability fully distributing a coloring agent if there are few these amounts, and / conversely ], the fall of the amount of electrifications under high-humidity/temperature may be large, and fogging may occur.

[0014] the weight average molecular weight of negative electrification control resin -- usually -- 2000-30000 -- desirable -- 4000-25000 -- it is 6000-20000 still more preferably. If smaller than this, the viscosity at the time of kneading will become low, without the ability fully distributing a coloring agent, color is dark, permeability comes to fall, if conversely high, viscosity will become high too much, and the fault same [ without the ability fully distributing ] happens.

[0015] 45-75 degrees C of glass transition temperature of negative electrification control resin are 40-80 degrees C usually 45-70 degrees C still more preferably. If lower than this, the shelf life of a toner will worsen, and when conversely high, fixable may fall.

[0016] As a coloring agent, all pigments besides carbon black and a titanium white or a color can be used, and these coloring agents may be used independently or may use two or more kinds together. That whose primary particle size is 20-40nm is used for black carbon black. If smaller than 20nm, distribution of carbon black will not be obtained but it will become a toner with much fogging. On the other hand, if larger than 40nm, the amount of a multiple-valued aromatic hydrocarbon compound will increase, and the problem of an odor will arise.

[0017] When obtaining the toner for full color, a yellow coloring agent, a Magenta coloring agent, and a cyanogen coloring agent are usually used. As a yellow coloring agent, the pigment of the C.I. pigment yellow 6, 12, 13, 1417, and 83 and 95,180 grades and the color of the C.I. solvent yellow 2, 6, 14, 15, 16, 19, 21, 25, and 61 and 77 grades are mentioned. As a Magenta coloring agent, the pigment of the C.I. pigment red 31, 57, 81, 84, 89, 112, 122, 123, 139, 144, 149, 166, 177, 178, and 184 and 190 grades and the color of the C.I. solven treads 3, 16, 19, 24, 49, 52, 83, and 125 and 179 grades are mentioned. As a cyanogen coloring agent, the pigment of the C.I. pigment blues 2, 3, 9, 14, and 15,

15-3, 16, 25 and 60, and 66 grades and the color of the C.I. solvent blues 4, 25, 40, 49, 55, 70, and 83 and 86 grades are mentioned. the mono-vinyl system monomer 100 weight section which mentions these coloring agents later -- receiving -- 0.1 - 50 weight section -- 1 - 20 weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0018] An organic solvent is used for manufacture of the negative electrification control resin constituent used for this invention if needed. When using an organic solvent, negative electrification control resin is made to dissolve or swell, and can be kneaded, but to not use an organic solvent, resin needs to warm and knead to the temperature which is extent which becomes soft. Moreover, it is more desirable to be a room temperature or to carry out by cooling, since an organic solvent may evaporate when it warms although there is relation with the boiling point of an organic solvent when using an organic solvent. In addition, since the problem of an odor may occur when the organic solvent remains in a toner, as for an organic solvent, it is desirable to be removed by any they are at the time of manufacture of a negative electrification control resin constituent or manufacture of a toner. the amount of an organic solvent -- the electrification control resin 100 weight section -- receiving -- the 0 - 100 weight section -- desirable -- 5 - 80 weight section -- if it is in 10 - 60 weight section and this range still more preferably, the balance of dispersibility and workability is excellent. Moreover, checking a kneading condition, even if an organic solvent adds the whole quantity at once at this time, it may divide into several times and you may add.

[0019] When using an organic solvent, the solubility coefficient (henceforth SP value) is 8.0-15 [cal/cm<sup>3</sup>] 1/2, and the thing of the range whose boiling point is 50-150 degrees C is desirable. If SP value is smaller than 8.0 [cal/cm<sup>3</sup>] 1/2, a polarity may dissolve negative electrification control resin small, and if SP value is conversely larger than 15 [cal/cm<sup>3</sup>] 1/2, a polarity can become high similarly and negative electrification control resin may be dissolved. When it may evaporate with the heat which will be generated by kneading on the other hand if the boiling point is lower than 50 degrees C and is conversely higher than 150 degrees C, it may become difficult for removing an organic solvent after kneading. Specifically (SP value / boiling point) A methanol (14.5/65 degree C), ethanol (10.0/78.3 degree C), Propanol (11.9/97.2 degree C), a diethyl ketone (8.8/102 degree C), A G n-propyl ketone (8.0/144 degree C), a G iso-propyl ketone (8.0/124 degree C), A methyl-n-propyl ketone (8.3/102 degree C), a methyl-iso-propyl ketone (8.5/95 degree C), A methyl-n-butyl ketone (8.5/127 degree C), a methyl-iso-butyl ketone (8.4/117 degree C), Toluene (8.9/110 degree C), a tetrahydrofuran (9.1/65 degree C), A methyl ethyl ketone (9.3/80 degree C), an acetone (9.9/56 degree C), a cyclohexanone (9.9/156 degree C), etc. are mentioned, and these may be used independently, may mix two or more sorts, or may use them. Also in this, a diethyl ketone, a methyl-n-propyl ketone, a methyl-n-butyl ketone, toluene / methanol mixed solvent, toluene / ethanol mixed solvent, and toluene / propanol mixed solvent are desirable in consideration of the solubility to electrification control resin, and the removal after kneading.

[0020] Kneading can be performed using a roll, a PURASUCHI coder (the Brabender company make), a lab PURASUTO mill (Oriental energy machine company make), a kneader, a 1 shaft extruder, a twin screw extruder, Banbury, the Bus ko kneader, etc. Since there are an odor and a toxic problem when using an organic solvent, the kneading machine of a sealing system with which an organic solvent does not leak is desirable. Moreover, since that the torque meter is installed in a kneading machine can manage dispersibility on the level of torque, it is desirable.

[0021] After the negative electrification control resin constituent used for this invention adding an organic solvent to this constituent and considering as 5% of resin solution, ten or less coloring agent particle numbers with a major axis of 0.2 micrometers or more observed in unit area [ of 100 micrometers ] x100 micrometers of the film of 30 micrometers of thickness obtained by applying and drying are usually [ 20 or less ] five or less pieces still more preferably. If there are many these numbers, it will get bad to the spectral characteristics, such as transparency required for



reappearance of the clear color tone of a color picture, and fogging may increase and printing concentration may become low. printing solid [ in the spectral characteristic ] to a color exception with a commercial printer — carrying out — the color tone — a spectrum — it measures with a color difference meter.

[0022] The negative triboelectric charging toner of this invention comes to contain the additive of others, such as a release agent and an electrification control agent, binding resin, negative electrification control resin, a coloring agent, and if needed.

[0023] Moreover, the negative triboelectric charging toner of this invention can be made into the so-called particle of the structure acquired combining two polymers which are different in the interior (core layer) and the exterior (shell layer) of a particle, and core shell structure (it is also called capsule structure). By endocyst-izing the internal (core layer) low softening temperature matter in a core shell structure particle by the matter which has softening temperature higher than it, since low-temperature-izing of fixing temperature and the condensation prevention at the time of preservation can be balanced, it is desirable.

[0024] The resin conventionally used for the negative color toner widely as an example of binding resin For example, styrene, such as polystyrene, Pori p-KURORU styrene, and polyvinyl toluene, and the polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-methyl-acrylate copolymer, A styrene-ethyl-acrylate copolymer, a styrene-butyl acrylate copolymer, A styrene-methyl-methacrylate copolymer, a styrene-ethyl methacrylate copolymer, A styrene-methacrylic-acid butyl copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, Styrene copolymers, such as a styrene-butadiene copolymer, a styrene-isoprene copolymer, and a styrene-maleate copolymer; Polymethylmethacrylate, A polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, polyethylene, polypropylene, Polyester, polyurethane, a polyamide, an epoxy resin, a polyvinyl butyral, polyacrylic resin, rosin, denaturation rosin, terpene resin, phenol resin, aliphatic series or alicyclic group hydrocarbon resin, aromatic series system petroleum resin, chlorinated paraffin, paraffin wax, etc. are mentioned, and these are independent — or it can be mixed and used.

[0025] As a polymerization nature monomer for obtaining binding resin, a mono-vinyl system monomer, a cross-linking monomer, a macro monomer, etc. can be mentioned. The polymerization of this polymerization nature monomer is carried out, and it serves as a binding resinous principle in a polymer particle. As a mono-vinyl system monomer, specifically Styrene, vinyltoluene, styrene monomer [ such as alpha methyl styrene, ]; (meta) — acrylic-acid; (meta) — a methyl acrylate — An ethyl acrylate, acrylic-acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid iso BONIRU, acrylic-acid (meta) dimethylaminoethyl, (Meta) The derivative of acrylic acids (meta), such as acrylamide; Ethylene, (Meta) Vinyl ester, such as monoolefin system monomer; vinyl acetate, such as a propylene and a butylene, and propionic-acid vinyl; Vinyl methyl ether, Vinyl ether, such as vinyl ethyl ether; nitrogen-containing vinyl compound [ such as vinyl ketone; 2-vinylpyridines, such as a vinyl methyl ketone and a methyl isopropenyl ketone, 4-vinylpyridine, and N-vinyl pyrrolidone, ]; etc. is mentioned. A mono-vinyl system monomer may be used independently, or may be used combining two or more monomers. Concomitant use with styrene monomer independence, a styrene monomer, and the derivative of an acrylic acid (meta) etc. is suitably used among these mono-vinyl system monomers.

[0026] If a cross-linking monomer and a polymer are used with a mono-vinyl system monomer, it is effective in a hot offset improvement. A cross-linking monomer is a monomer which has the carbon-carbon partial saturation double bond in which a polymerization is possible two or more. The compound which specifically has three or more vinyl groups which have two vinyl groups, such as

diethylene nature unsaturated-carboxylic-acid ester;N, such as aromatic series divinyl compound; ethylene glycol dimethacrylate, such as a divinylbenzene, divinyl naphthalene, and these derivatives, and diethylene-glycol dimethacrylate, N-divinyl aniline, and the divinyl ether, such as a compound, the pentaerythritol triaryl ether, and trimethylolpropane triacrylate, can be mentioned. A cross-linking polymer is a polymer which has two or more vinyl groups in a polymer, and can mention the ester obtained by specifically carrying out the condensation reaction of polymers, such as polyethylene which has two or more hydroxyl groups in intramolecular, polypropylene, polyester, and a polyethylene glycol, and the unsaturated-carboxylic-acid monomers, such as an acrylic acid and a methacrylic acid. These cross-linking monomers and a cross-linking polymer are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used. The amount used is usually 0.1 – 2 weight section preferably below 10 weight sections per mono-vinyl system monomer 100 weight section.

[0027] Moreover, if a macro monomer is used with a mono-vinyl system monomer, since shelf life and low-temperature fixable balance will become good, it is desirable. A macro monomer has a vinyl polymerization nature functional group at the end of a chain, and number average molecular weight is usually the oligomer or the polymer of 1,000–30,000. If what has small number average molecular weight is used, the surface part of a polymer particle will become soft and shelf life will come to fall. Conversely, if what has large number average molecular weight is used, the melting nature of a macro monomer will worsen and fixable and shelf life will come to fall. As a vinyl polymerization nature functional group in the end of a macro monomer chain, an acryloyl radical, a methacryloyl radical, etc. can be mentioned and a methacryloyl radical is desirable from a viewpoint of the ease of carrying out of copolymerization.

[0028] As for a macro monomer, what has a glass transition temperature higher than the glass transition temperature of the polymer obtained by carrying out the polymerization of said mono-vinyl system monomer is desirable. Although it is independent in styrene, a styrene derivative, methacrylic ester, acrylic ester, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. as an example of the macro monomer used for this invention or the polymer obtained by carrying out the polymerization of the two or more sorts, the macro monomer which has a polysiloxane frame can be mentioned, the polymer obtained also in it by being independent or carrying out the polymerization of the thing especially methacrylic ester, or acrylic ester of a hydrophilic property combining these is desirable. the case where a macro monomer is used -- the amount -- the mono-vinyl system monomer 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.01 – 10 weight section -- suitable -- 0.03 – 5 weight section -- it is 0.05 – 1 weight section still more suitably. If there are few amounts of a macro monomer, shelf life will not improve. If the amount of a macro monomer increases extremely, fixable will come to fall.

[0029] As a release agent, for example Low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, Which low-molecular-weight polyolefine waxes, molecule end oxidation low molecular weight polypropylene, Terminal modification polyolefine waxes, such as molecule end oxidation low molecular weight polyethylene; Candellilla, Vegetable system natural waxes, such as cull NAUBA, haze wax, and a jojoba; Paraffin, A petroleum system wax and its denaturation waxes, such as a PETORO lactam; MONTAN, Synthetic waxes, such as mineral system wax; Fischer Tropsch waxes, such as a ceresin and an ozokerite; polyfunctional ester compounds, such as a pentaerythritol tetra-millimeter state and pentaerythritol tetra-stearate, etc. mention, and it is \*\*\*\*\*. a release agent -- the mono-vinyl system monomer 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.1 – 40 weight section -- 1 – 20 weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0030] In this invention, although there is nothing if not necessarily required, negative electrification control agents other than the negative electrification control resin contained in a negative electrification control resin constituent may be added auxiliary to a polymerization nature monomer

constituent. The electrification control agent palely colored with negative triboelectric charging although colorlessness was desirable is sufficient as the electrification control agent to be used. The copy charge NX, copy charge NEG by Hoechst A.G. which are specifically E-89 by ORIENT CORP. which is E-81 by the ORIENT chemistry company which is a salicylic-acid system metal complex, E-82, and an E-84; phenol system condensate, and quarternary ammonium salt of F-21; negative triboelectric charging; LR-147; by Japan Carlit Co., Ltd. which is a boron complex is mentioned. a negative electrification control agent -- the mono-vinyl system monomer 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.01 - 5 weight section -- 0.1 - 3 weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0031] The grinding method pulverized and classified so that melting kneading of the other additives etc. may be carried out binding resin, a negative electrification control resin constituent, and if needed and it may become the manufacture approach of the negative triboelectric charging toner of this invention with the particle size distribution of the request after cooling; in a suitable drainage system medium Although the polymerization method which carries out the polymerization of the polymerization nature monomer used as the raw material of binding resin, a negative electrification control resin constituent, and the polymerization nature monomer constituent containing the polymerization nature monomer which contains other additives if needed is mentioned The approach by the polymerization method from a viewpoint for obtaining the toner which gives image quality with good dot repeatability is desirable. the amount of a negative electrification control resin constituent -- the binding resin 100 weight section -- receiving -- usually -- 2 - 20 weight section -- it is 3 - 15 weight section preferably. When many [ if there is little this, electrification control is inadequate, and / fogging may arise and / conversely ], it may absorb moisture under high-humidity/temperature and fogging may arise.

[0032] moreover, the polymerization nature monomer constituent which contains said negative electrification control resin constituent 2 - 20 weight sections, and the polymerization nature monomer 100 weight section in this invention -- a drainage system dispersion medium -- it is desirable to carry out a polymerization in a body and to manufacture a negative triboelectric charging toner.

[0033] Although especially a polymerization method may not be limited but any of an emulsion polymerization, a suspension polymerization, a deposit polymerization, and a soap free polymerization are sufficient The point which can make homogeneity able to contain a coloring agent and can raise electrification nature and imprint nature to a suspension-polymerization method is desirable. Specifically The polymerization of a polymerization nature monomer, a negative electrification control resin constituent, a regulator, a release agent, and the polymerization nature monomer constituent that contains additives, such as an electrification control agent, if needed is carried out in a drainage system medium.

[0034] The manufacturing method of the capsule toner by the suspension-polymerization method is explained below. the drainage system dispersion medium containing a distributed stabilizing agent -- the inside of the body -- a polymerization nature monomer (polymerization nature monomer for cores) -- By making a negative electrification control resin constituent and the polymerization nature monomer constituent (monomer constituent for cores) containing other additives suspend, and carrying out a polymerization using a polymerization initiator A core particle can be manufactured and a capsule toner can be obtained by adding and carrying out the polymerization of the polymerization nature monomer (monomer for shell) and polymerization initiator for forming shell further. The approach of adding the monomer for shell to the system of reaction of the polymerization reaction which went to accumulate which obtains said core particle, and carrying out a polymerization to it continuously as a concrete approach of forming shell, or the core particle obtained by another system of reaction can be taught, and the approach of adding the monomer for

shell to this and carrying out a polymerization to it gradually etc. can be mentioned. It can add collectively in the system of reaction, or the monomer for shell components can be added continuously or intermittently using pumps, such as a plunger pump.

[0035] The thing same as a monomer for cores as the polymerization nature monomer mentioned above can be illustrated. Especially, that in which glass transition temperature can usually form preferably 60 degrees C or less of 40-60-degree C polymers is suitable as a monomer for cores. If glass transition temperature is too high, fixing temperature will become high, and if too conversely low, shelf life will fall. Usually, the monomer for cores may be used combining one sort or two sorts or more.

[0036] It is desirable that it is what gives the polymer which has a glass transition temperature higher than the glass transition temperature of the polymer which constitutes a core particle as a monomer for shell. It is independent, respectively, or two or more sorts of monomers which form the polymer with which glass transition temperature, such as styrene, acrylonitrile, and methyl methacrylate, exceeds 80 degrees C as a monomer which constitutes the monomer for shell can be used, combining them. The glass transition temperature of the polymer obtained by the monomer for shell is 50-130 degrees C usually 80-110 degrees C more preferably 60-120 degrees C in order to raise the preservation stability of a polymerization toner. If lower than this -- preservation stability -- a fall -- there are things, and when conversely high, fixable may fall 20 degrees C or more of differences of the glass transition temperature between the polymer which consists of a monomer for core particles, and the polymer which consists of a monomer for shell are 10 degrees C or more usually 30 degrees C or more more preferably. If smaller than this difference, shelf life will fall.

[0037] As a polymerization initiator, persulfate; 4, such as potassium persulfate and ammonium persulfate, 4'-azobis (4'-cyano valeric acid), 2 and 2'-azobis (a 2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propione amide --) - azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, and 2 and 2', 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), Azo compounds, such as 2 and 2'-azobisisobutyronitril; G t-butyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, T-butylperoxy 2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, T-butylperoxy perpivalate, G isopropyl peroxy dicarbonate, Peroxides, such as di-t-butyl peroxyisophthalate, 1, 1', 3, 3'-tetramethyl butylperoxy-2-ethylhexanoate, and t-butylperoxy isobutylate, can be illustrated. Moreover, the redox initiator which combined these polymerization initiators and a reducing agent can be mentioned.

[0038] Also in these, it is desirable to choose an oil solubility polymerization initiator as the polymerization nature monomer constituent for cores, and it is desirable to choose a water-soluble polymerization initiator as the polymerization nature monomer constituent for shell. the polymerization initiator for cores -- the mono-vinyl system monomer 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 20 weight section -- desirable -- 0.3 - 15 weight section -- further -- desirable -- \*\*\*\* for 0.5 - 10 weight sections. A polymerization initiator can also be added to the suspension after granulation process termination depending on the case, although it can add beforehand in a polymerization nature monomer constituent. The amount of the polymerization initiator for shell is drainage system medium criteria, and is usually 0.001 - 1 % of the weight. If there is little this, a polymerization will not progress, but productivity falls, if many [ conversely ], molecular weight will fall and shelf life will worsen.

[0039] In order to carry out a polymerization to stability, a distributed stabilizing agent can be added to reaction mixture. As a distributed stabilizing agent, for example Sulfate; barium carbonates, such as a barium sulfate and a calcium sulfate, Phosphate [ such as carbonate; calcium phosphate ], such as a calcium carbonate and a magnesium carbonate; An aluminum oxide, Metallic compounds, such as metallic-oxides [ such as titanium oxide, ], and an aluminum hydroxide, Metal hydroxides, such as a magnesium hydroxide and a ferric hydroxide; Polyvinyl alcohol, Water soluble polymers,

such as methyl cellulose and gelatin; an anionic surfactant, a nonionic surfactant, an amphoteric surface active agent, etc. can be mentioned, and these may be used independently or may use two or more kinds together. The distributed stabilizing agent containing the colloid of metallic compounds, especially the metal hydroxide of difficulty water solubility can narrow particle size distribution of a polymer particle, and there is little survivability after washing of a dispersant, and since it can reproduce an image vividly, it is [ among these ] desirable.

[0040] Although there is no limit by the process, as for the dispersant containing the colloid of a difficulty water solubility metal hydroxide, it is desirable to use the colloid of the metal hydroxide of difficulty water solubility obtained by adjusting pH of the water solution of a water-soluble polyvalent metal compound to seven or more, especially the colloid of the metal hydroxy compound of difficulty water solubility generated by the reaction in the aqueous phase of a water-soluble polyvalent metal compound and a hydroxylation alkali-metal salt.

[0041] The number particle size distribution D50 (50% accumulation value of number particle size distribution) is 0.5 micrometers or less, and, as for the colloid of difficulty water solubility metallic compounds, it is desirable that D90 (90% accumulation value of number particle size distribution) is 1 micrometer or less. [0042] to which the stability of a polymerization will collapse if the particle size of colloid becomes large, and the shelf life of a toner falls A distributed stabilizing agent is usually used at a rate of 0.1 - 20 weight section to the polymerization nature monomer 100 weight section. If there are few these rates than the 0.1 weight section, it will be difficult to acquire sufficient polymerization stability, and will become easy to generate a polymerization aggregate. On the contrary, if 20 weight sections are exceeded, the toner particle size after a polymerization becomes fine too much, and is not practical.

[0043] Moreover, as a molecular-weight regulator, halogenated hydrocarbon [ such as mercaptans; carbon tetrachlorides, such as t-dodecyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan and n octyl mercaptan, and carbon tetrabromide, ]; etc. can be mentioned, for example. These regulators can be added in the middle of a polymerization before polymerization initiation. a molecular-weight regulator — the mono-vinyl system monomer 100 weight section — receiving — usually — 0.01 - 10 weight section — 0.1 - 5 weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0044] the negative triboelectric charging toner of this invention — the volume mean particle diameter of the polymer particle — usually — 1-20 micrometers — desirable — 2-15 micrometers — it is — particle size distribution (volume mean particle diameter / number mean particle diameter) — usually — it is 1.3 or less sharp globular form particle still more preferably 1.5 or less preferably 1.7 or less.

[0045] the negative triboelectric charging toner of this invention — the tetrahydrofuran insoluble solution daily dose (it may be hereafter called the amount of gels) — usually — it is 40 or less % of the weight still more preferably 60 or less % of the weight preferably 80 or less % of the weight. If the amount of toluene insoluble solution increases, it will become the inclination for fixable to fall.

[0046] the negative triboelectric charging toner of this invention — the ratio (rl/rs) of the major axis rl and minor axis rs — usually — 1-1.2 — it is the thing of 1-1.1 preferably. Since friction of a toner comrade will become large when the imprint nature which imprints the toner image on a photo conductor to imprint material, such as paper, falls and this toner is dedicated to the toner compartment of image formation equipment if this ratio becomes large, an external additive exfoliates, and it becomes the inclination for endurance to fall.

[0047] 50 or less coloring agent particle numbers [ 30 or less ] with a major axis of 0.2 micrometers or more observed in area [ of 100 micrometers ] x100 micrometers of the toner which fused the negative triboelectric charging toner of this invention at the temperature of 170 degrees C, and was made into 20 micrometers of thickness are 20 or less pieces still more preferably preferably. If there are many these numbers, it will get bad to the spectral characteristics, such as transparency

required for reappearance of the clear color tone of a color picture, and fogging may increase and printing concentration may become low. printing solid [ in the spectral characteristic ] to a color exception with a commercial printer -- carrying out -- the color tone -- a spectrum -- it measures with a color difference meter.

[0048] The front face of the aforementioned polymer particle may adhere in the negative triboelectric charging toner of this invention to the external additive. As an external additive, a silica particle and a titanium oxide particle are mentioned still more preferably [ it is desirable and ] also in concomitant use of an inorganic particle and an organic resin particle, and an inorganic particle, and an inorganic particle, an organic resin particle, and the thing by which hydrophobing processing of said inorganic particle was carried out are mentioned still more preferably. In order to make an external additive adhere to said polymer particle, it teaches mixers, such as a Henschel mixer, and an external additive and said polymer particle are agitated and are usually performed.

[0049] The negative triboelectric charging toner of this invention can form an image in imprint material, such as paper and an OHP film, using the printer for electrophotography etc.

[0050]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited only to these examples. In addition, the section and % are weight criteria as long as there is no notice especially.

[0051] The measuring method of the physical properties in an example and the example of a comparison is as follows.

(1) The ratio (dv/dp) with the volume mean particle diameter (dv) of the particle-size polymer particle of a toner and particle size distribution, i.e., volume mean particle diameter, and number mean particle diameter (dp) was measured by the multi-sizer (the Beckmann coal tar company make). Measurement by this multi-sizer was performed on diameter:of aperture 100micrometer, the medium:iso ton II, and measurement particle number:100000 piece conditions.

[0052] (2) The 1g of the amount toners of gels is weighed precisely, and it puts into a thimble (the ADVANTEC Co., Ltd. make, 86R sizes of 28x100mm), apply it to a Soxhlet extractor, put a tetrahydrofuran solvent into a lower flask, and extract for 6 hours. Extracting solvents were collected after the extract, and in the evaporator, after separation, the fusibility pitch extracted in the extracting solvent was weighed precisely, and was computed from the following count.

Amount (%) =  $\frac{(TxP-S)}{(TxP)} \times 100$ : The amount of toner samples (g) [ of gels ]

P: Ratios S other than the pigment in a toner : the amount of extract solid content (g)

(3) The configuration of a toner configuration toner measured the value (rl/rs) which took the photograph with the scanning electron microscope, read the photograph with the image processing system of nexus 9000 mold, and broke the major axis of a toner by the minor axis. The measurement number of the toner at this time was performed by 100 pieces.

[0053] (4) The volume resistivity value of a volume resistivity value toner put toner about 3g into the tablet molding machine with a diameter of 5cm, it produced the test piece, having applied about 100kg load for 1 minute, and measured it under the temperature of 30 degrees C, and conditions with a frequency of 1kHz using the dielectric loss measuring instrument (trade name: TRS-10 mold, Ando Electric Co., Ltd. make).

(5) The amount of electrifications under amount L/L of electrifications (temperature of 10 degrees C, 20% of humidity (RH)), and 80% H/H the temperature of 35 degrees C and the environment of humidity (RH) was measured, and the situation of the environmental variation was evaluated. Under said environment, the amount of electrifications of a toner put the toner into the commercial printer (12-sheet opportunity), printed five printing patterns of a halftone after neglect one whole day and night, attracted the toner on a developing roller to the amount measuring device of suction type electrifications after that, and measured the amount of electrifications per unit weight from the

amount of electrifications, and the amount of suction.

[0054] (6) After taking out some coloring agent dispersibility 1 negative electrification control resin constituents, the organic solvent which dissolves negative electrification control resin was added, and it was made 5% solution of a negative electrification control resin constituent. On the glass plate, the gap applied and dried the mixed solution with the doctor blade which is 30 micrometers, and produced the sheet. This sheet was observed with the optical microscope and the major axis which exists in 100-micrometer square counted the number of a color particle 0.2 micrometers or more.

(7) The toner of optimum dose was put on coloring agent dispersibility 2 slide glass, the cover glass was hung from on the, it was heated to 170 degrees C with the hot plate, and melting of the toner was carried out, next the force was applied with the cover glass, and the toner was crushed. The major axis to which the thickness of the toner measured by the thickness gage (the ANRITSU CORP. make, trade name:K-402B) observes the part which is 20 micrometers with an optical microscope, and exists in 100-micrometer square counted the number of a color particle 0.2 micrometers or more.

[0055] (8) printing solid to a color exception with the printer of evaluation marketing of image quality -- carrying out -- a color tone -- a spectrum -- it measured with the color difference meter (the Nippon Denshoku Co., Ltd. make, trade name:SE2000). Printing concentration measured printing solid with a color reflective mold densimeter (X-light company make and trade name:404A). Fogging of the non-image section was measured by the Minolta Camera Co., Ltd. make and trade name:CM-1000.

[0056] (Example 1)

1) The negative electrification control resin (weight-average-molecular-weight 10,000, glass transition temperature of 65 degrees C) 100 section which comes to carry out the polymerization of 11% of butyl acrylates and the 7% of the ME 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid was made to distribute the toluene 24 section and the methanol 6 section manufacture styrene 82% of a negative electrification control resin constituent, and it kneaded with a roll, cooling. In the place where electrification control resin coiled around the roll, the Magenta pigment (C. I. pigment red 184; client company make) 100 weight section was added gradually, kneading was performed for 1 hour, and the negative electrification control resin constituent was manufactured. At this time, a mill opening is 1mm the first stage, and the gap was extended gradually after that, the last was extended to 3mm, and the organic solvent (toluene/methanol = 4/1 partially aromatic solvent) was set by the kneading condition of negative electrification control resin, and was added several times. After taking out some negative electrification control resin constituents, add toluene, and it was made to dissolve and was made 5% solution of the negative electrification control resin constituent of toluene. On the glass plate, the gap applied and dried the mixed solution with the doctor blade which is 30 micrometers, and produced the sheet. When this sheet was observed with the optical microscope, as for the color particle 0.2 micrometers or more, the major axis which exists in 100-micrometer square did not exist.

[0057] 2) In the water solution which dissolved the magnesium chloride (water-soluble polyvalent metallic salt) 9.8 section in the production ion-exchange-water 250 section of the colloidal solution, it added gradually under stirring of the water solution which dissolved the sodium-hydroxide (hydroxylation alkali metal) 6.9 section in the ion-exchange-water 50 section, and magnesium-hydroxide colloid (metal hydroxide colloid of difficulty water solubility) dispersion liquid were prepared in it. It is the number mean particle diameter of a drop about the particle size distribution of said generated colloid. D50 (50% accumulation value of number particle size distribution) and D90 (90% accumulation value of number particle size distribution) were measured with the particle-size-distribution measuring device (a S&LD2000A mold, Shimadzu Corp. make). In measurement by this particle-size-distribution measuring instrument, it carried out on using [ 10%

]—as dispersion medium at time of drop measurement—brine conditions for [ refractive-index =1.55–0.20i and ultrasonic irradiation time = ] 5 minutes.

[0058] 3) The polymerization nature monomer constituent [ which consists of the monomer constituent styrene 80.5 section for cores and the butyl acrylate 19.5 section ] for cores, and negative electrification control resin constituent 12 section, the TDM3 section, and the pentaerythritol = tetra-stearate 10 section were stirred, it mixed, homogeneity distribution was carried out, and the monomer constituent for cores was obtained.

4) Monomer constituent one side for shell, the methyl-methacrylate (count  $T_g=105$  degree C) 2 section, and the water 100 section were micro-disperse-ization-processed with the ultrasonic emulsifier, and the water dispersion of the monomer for shell was obtained. D90 was 1.6 micrometers when the particle size of the drop of the monomer for shell was measured by (the SALD2000A mold and the Shimadzu Corp. make).

[0059] 5) Feed said monomer constituent for cores into the magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid obtained with the polymerization above of a capsule toner, stir until a drop is stabilize, and it is a polymerization initiator there. : Quantity shear stirring was carried out for 30 minutes at the rotational frequency of 15,000rpm using EBARAMAIRUDA after add the t-butylperoxy-2-ethylhexanoate (the "par butyl O" by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) 6 section, and the drop of monomer mixture was corned. When put the water dispersion of this monomer mixture for cores that corned into the reactor equipped with a stirring aerofoil, a polymerization reaction was made to start at 90 degrees C and a polymerization invert ratio reached to about 100%, it sampled and the particle size of a core was measured. Consequently, it was 7.4 micrometers. 2 and 2'-azobis dissolved in the water dispersion of said polymerization nature monomer for shell, and the distilled water 65 section (2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)- the propione amide (Wako Pure Chem make, trade name "VA-086") 0.2 section was put into the reactor) After continuing a polymerization for 8 hours, the reaction was suspended and the water dispersion of the toner particle of pH9.5 was obtained.

[0060] After making pH of a system or less into five with the sulfuric acid, performing acid cleaning (for 25 degrees C and 10 minutes) and filtration separating water, stirring the water dispersion of the toner particle obtained with the above, the ion-exchange-water 500 section was newly added and re-slurred, and backwashing by water was performed. Then, again, after the repeat line carried out filtration separation of the solid content for dehydration and backwashing by water several times, the dryer performed 2 day-and-night desiccation at 45 degrees C, and the toner particle was obtained.

[0061] Taking out the dry toner particle, the measured volume mean particle diameter (dv) was 7.4 micrometers, and volume mean-particle-diameter (dv) / number mean particle diameter (dp) was 1.23.  $r_l/r_s$  was 1.1 and the amount of gels was 0%. Moreover, the number of the pigment particles which exist in an unit area was zero.

[0062] In the polymer particle 100 section obtained with the above, the colloidal silica (trade name: RX-200, product made from Japanese Aerosil) 0.6 section by which hydrophobing processing was carried out was added, it mixed in it using the Henschel mixer, and the negative triboelectric charging toner was prepared. Thus, when the volume resistivity of the obtained toner was measured, it was 12.0 (log ohm-cm). Evaluation of the property of the obtained toner, an image, etc. is shown in Table 1.

[0063] (Example 2) It changed into the cyanogen pigment (C. I. pigment blue 15-3; Clariant, LTD. make) instead of the used pigment red 184, and also the toner was obtained like the example 1. Evaluation of the property of the obtained toner, an image, etc. is shown in Table 1.

[0064] (Example 3) It changed into the yellow pigment (C. I. pigment yellow 180; Clariant, LTD. make) instead of the used pigment red 184, and also the toner was obtained like the example 1. Evaluation



of the property of the obtained toner, an image, etc. is shown in Table 1.

[0065] (Example 4) The negative electrification control resin constituent manufactured by heating melting was used, without using an organic solvent for kneading of negative electrification control resin and a pigment, and also the toner was obtained like the example 1. Evaluation of the property of the obtained toner, an image, etc. is shown in Table 1.

[0066] (Example 1 of a comparison) In the example 1, instead of negative electrification control resin, styrene 84%, it changed into the binding resin (weight-average-molecular-weight 13,000, glass transition temperature of 64 degrees C) 100 section which consists of 16% of butyl acrylates, and also the Magenta toner was obtained like the example 1. Evaluation of the property of the obtained toner, an image, etc. is shown in Table 1.

[0067] (Example 2 of a comparison) The period until it produces the monomer constituent for cores was changed as follows, and also the Magenta toner was obtained like the example 1. After adding the styrene 80 section and the Magenta pigment (C. I. pigment red 184; client company make) 20 section as the negative electrification control resin 20 section and an organic solvent and mixing, The horizontal cylinder type media mold disperser of a Magenta pigment overflow mold is used for this mixed liquor. About 9 m/s and the residence time for the tip speed of an agitator body in 0.1 hours As media, the bead made from steel of the diameter of 1.5mm and consistency 7.4 g/cm<sup>3</sup> is filled up with fill 75 volume %, and only the distributed inside of a plane applies the amount of supply of the mixed liquor which passes a media mold disperser. With linear velocity The negative electrification control resin constituent with high viscosity was dispersedly obtained on a part for 0.16m/, and conditions with a distributed inside-of-a-plane temperature of about 35 degrees C.

[0068] After taking out some negative electrification control resin constituents, add toluene, and it was made to dissolve and was made 5% mixed solution of the negative electrification control resin constituent of toluene and styrene. On the glass plate, the gap applied and dried the mixed solution with the doctor blade which is 30 micrometers, and produced the sheet. When this sheet was observed with the optical microscope, the major axis of the number of color particles 0.2 micrometers or more which exists in 100-micrometer square was 126 pieces. It stirred like the example 1, the 36 sections (negative electrification control resin 6 section + pigment 6 section + styrene 24 section), the styrene 56.5 section, the butyl acrylate 19.5 section, the TDM3 section, and the pentaerythritol = tetra-stearate 10 section were mixed for the above-mentioned monomer constituent, and the monomer constituent for cores was obtained. Evaluation of the property of the obtained toner, an image, etc. is shown in Table 1.

[0069]

[Table 1]

【表 1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
顔料の種類	マゼンタ	シアン	イエロー	マゼンタ	マゼンタ	マゼンタ
帯電制御樹脂 (部)	100	100	100	100	—	—
樹脂 (部)	—	—	—	—	100	混練
重量平均分子量	12000	12000	12000	10000	13000	練なし
ガラス転移温度 (°C)	67	67	67	67	65	なし
有機溶剤 (部)	30	30	30	0	30	なし
ロール	水冷	水冷	水冷	100°C	水冷	—
着色剤分散性 1 (個)	0	0	0	2	26	89
トナー評価						
$d_v (\mu m)$	7.2	7.1	7.3	7.2	7.1	7.8
$d_v / d_p$	1.24	1.25	1.28	1.24	1.26	1.38
形状 ( $r_l / r_s$ )	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3
体積固有抵抗 ( $10^9 \Omega \cdot cm$ )	12.2	12.0	12.2	11.8	11.4	11.2
L/H 帯電 ( $\mu C/g$ )	-26	-24	-28	-18	-14	-12
H/H 帯電 ( $\mu C/g$ )	-21	-21	-25	-15	-10	-9
着色剤分散性 2 (個)	2	4	3	28	156	500<
画質の評価						
色調						
L *	+62.3	+62.8	+91.4	+60.6	+56.4	+54.2
a *	+68.5	-35.1	-19.2	+64.3	+60.2	+57.8
b *	-34.2	-46.2	+78.9	-31.2	-28.8	-26.4
	○	○	○	△	x	x
印字濃度	1.49	1.45	1.46	1.38	1.2	1.12
カブリ	0.3	0.4	0.4	0.8	2.6	4.4

[0070] Table 1 shows the following things. The spectral characteristics, such as transparency, are bad, the toner of the example 1 of a comparison which kneaded the pigment using usual binding resin without using negative electrification control resin has much fogging, and its printing concentration is also low. The spectral characteristics, such as transparency, are bad, the toner of the example 2 of a comparison which did not knead a pigment with negative electrification control resin has much fogging, and its printing concentration is also low.

[0071] On the other hand, the negative triboelectric charging color toner obtained by the manufacture approach of this invention is excellent in the spectral characteristics, such as transparency required for reappearance of the clear color tone of a color picture, there is little fogging, and it turns out that printing concentration can be made high.

[0072]

[Effect of the Invention] When the negative triboelectric charging toner which can obtain a clear image in electrophotography when the pigment is distributing to homogeneity in a toner particle, and its manufacture approach can be offered and it applies to especially a color toner by this invention, it excels in the spectral characteristics, such as translucency required for reappearance of the clear color tone of a color picture, and there can be little fogging, and can make printing concentration high, and the negative triboelectric charging toner which was further excellent also in imprint nature, and its manufacture approach can be offered.

[Translation done.]